Науковий вісник НЛТУ України
Scientific Bulletin of UNFU
http://nv.nltu.edu.ua
https://doi.org/10.15421/40270619
Article received 02.09.2017 р.
Article accepted 28.09.2017 р.
УДК 665.[6+664]

ISSN 1994-7836 (print)
ISSN 2519-2477 (online)

@ ✉ Correspondence author
O. B. Grynyshyn
Ogrynyshyn@ukr.net

Б. О. Корчак, О. Б. Гринишин, Т. І. Червінський

Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів, Україна

ЗМІНА СКЛАДУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ МІНЕРАЛЬНОЇ МОТОРНОЇ ОЛИВИ ПІСЛЯ ЇЇ ЕКСПЛУАТАЦІЇ

У процесі роботи моторних олив у картері двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ) відбувається зміна їх експлуатаційних властивостей, тобто оливи "старіють". Таке явище відбувається внаслідок фізичних і хімічних процесів у товщі робочої оливи у картері ДВЗ. Як наслідок, моторна олива забруднюється залишками незгорілого палива, конденсатом води, пилом, продуктами зношення деталей ДВЗ, продуктами термоокисних деструктивних процесів перетворення вуглеводневої частини оливи та розкладу відпрацьованих присадок. Тому, олива втрачає закладені в неї первинні експлуатаційні властивості, що призводить до швидкого спрацювання ДВЗ і скорочення його міжремонтного періоду. Саме тому потрібно дослідити зміни експлуатаційних властивостей та вуглеводневого складу мінеральної моторної оливи після її експлуатації у бензиновому ДВЗ і порівняти з експлуатаційними властивостями вихідної (не використаної у ДВЗ) мінеральної моторної оливи цієї ж марки. На основі отриманих результатів проведених досліджень групового вуглеводневого складу олив встановлено, що робоча мінеральна моторна олива зазнає значної зміни її вуглеводневого складу. Як наслідок, у її складі утворюються і нагромаджуються асфальто-смолисті речовини та зменшується основа змащувальних властивостей – парафіно-нафтенові вуглеводні. Рентгенофлуоресцентним аналізом у складі відпрацьованої оливи виявлено й ідентифіковано неорганічні елементи, які є продуктами розкладу присадок і спрацювання деталей ДВЗ. Внаслідок термоокисних деструктивних перетворень вуглеводневої частини оливи відбувається утворення органічних сполук кислої основи (кислоти, альдегіди, кетони, спирти тощо), що підвищує корозійну активність оливи до металів деталей ДВЗ. Їх присутність виявлено за допомогою проведеного ІЧ-спектроскопічного дослідження вихідної та відпрацьованої оливи. Проведені дослідження дають змогу встановити ймовірні причини та механізм старіння оливи. Окрім цього результати досліджень буде використано у виборі оптимальної технології регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олив.

Ключові слова: відпрацьована олива; ІЧ-спектроскопія; рентгенофлуоресцентний; експлуатаційні властивості; продукти старіння.

Вступ. Мінеральні моторні оливи у процесі їх експлуатації в автотранспортних засобах поступово втрачають свої первинні експлуатаційні властивості і змінюють хімічний та груповий вуглеводневий склад – "старіють". Погіршення показників якості олив зумовлене фізичними та хімічними процесами, які відбуваються у двигуні. Кількісні зміни призводять до зменшення кількості оливи в картері двигуна та накопичення у ній продуктів старіння.

Старіння оливи відбувається внаслідок дії двох основних чинників: внутрішніх, зумовлених порушенням стабільності оливи (випаровування, розклад, окиснення тощо), та зовнішніх, зумовлених забрудненням оливи паливом, водою, механічними домішками тощо.

Аналіз літературних джерел (Kazakova, 1996; Kuznietsova & Netreba, 2015; Aulin, Slon & Kuzyk, 2012; Evans, 2010) дає відомості про "старіння" олив внаслідок їхньої експлуатації, однак на сьогодні не опубліковано результатів поглиблених досліджень зміни експлуатаційних властивостей і складу моторних олив.

Чудіновських А. Л. (Chudinovskikh, 2016) розробив теоретичні положення, які дають змогу розглядати моторну оливу як елемент конструкції двигуна внутрішнього згорання (ДВЗ), і на основі цього пов'язувати математичними залежностями показники якості оливи з показниками надійності двигуна, що дає змогу розраховувати придатність оливи в двигуні подібно до будь-якої механічної деталі. Запропоновано моделі старіння моторних олив, що дають змогу розрахунковим шляхом прогнозувати утворення в двигуні низько- і високотемпературних відкладів, а також спрацювання окремих його вузлів і деталей без проведення технічного огляду, тобто моделі дають змогу інтерпретувати стан оливи у формі, що забезпечує її сумісність зі зміною стану елементів конструкції ДВЗ.

Інформація про авторів:

Корчак Богдан Орестович, аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти і газу. **Email:** kor4ak93@gmail.com

Гринишин Олег Богданович, д-р. техн. наук, професор кафедри хімічної технології переробки нафти і газу. **Email:** Ogrynyshyn@ukr.net

Червінський Тарас Ігорович, канд. хім. наук, асистент кафедри хімічної технології переробки нафти і газу. **Email:** chervinskijt@gmail.com

Цитування за ДСТУ: Корчак Б. О., Гринишин О. Б., Червінський Т. І. Зміна складу та властивостей мінеральної моторної оливи після її експлуатації. Науковий вісник НЛТУ України. 2017. Вип. 27(6). С. 93–97.

Citation APA: Korchak, B. O., Grynyshyn, O. B., & Chervinskyy, T. I. (2017). Mineral Engine oil Composition and Properties Change After its Operation. *Scientific Bulletin of UNFU, 27*(6), 93–97. https://doi.org/10.15421/40270619

Вплив роботи двигуна на експлуатаційні властивості оливи має вагоме значення. Так, у роботі (Lysaia, 2013) розглянуто вплив кліматичних умов експлуатації двигуна на процес "старіння" моторної оливи. Встановлено, що в разі відпрацювання оливи робочого терміну кліматичні умови експлуатації незначно впливають на механізм "старіння" оливи. Але в зимовий період "старіння" оливи відбувається інтенсивніше внаслідок конденсації вологи при пуску двигуна, що спричиняє омилення присадок.

Автор роботи (Biliakovych, 2010) розглянув принципи інтенсивності адсорбції та хемосорбції активних компонентів моторних олив. Встановлено, що перед окисненням оливи відбувається деструкція її молекул, яка триває не тільки під час експлуатації, але і зберігання. Процес розкладу здатний спричинити зміну фізико-хімічних властивостей мастильного середовища. Схильність рідких компонентів мастильних матеріалів до механічної і термічної деструкції визначається їх середньою молекулярною масою і хімічною структурою. Окрім цього, деструкція мастильних матеріалів під час тертя стимулюється каталітичною дією води і металів, з якими стикається олива, і швидко прогресує з підвищенням температури.

Оскільки запобігти зростанню кількості відпрацьованих олив (ВО) неможливо, а споживання олив щороку зростає, важливим і актуальним є поглиблене вивчення зміни фізико-хімічних властивостей і складу ВО, щоб в перспективі обрати максимально ефективний, екологічно безпечний метод їх регенерації або утилізації.

Мета дослідження – вивчення зміни експлуатаційних властивостей, якісного та кількісного складу, вихідної та відпрацьованої мінеральної моторної оливи NORMAL 15W40, для встановлення імовірних причин старіння цієї оливи.

Об'єкти та методика дослідження. Як об'єкт досліджень використано найуживанішу мінеральну моторну оливу марки NORMAL 15W40, експлуатаційні властивості якої наведено в табл. 1.

Табл. 1. Характеристики мінеральної моторної оливи NORMAL 15W40

Показник	Вихідна олива	Відпрацьована олива
В'язкість, мм^2/с:		
υ_{50}	68,44	69,81
υ_{100}	14,38	13,96
Індекс в'язкості	~130	110
Вміст води, %	~0,06	0,15
Коксивність, %	1,06	1,71
Зольність, %	0,395	0,534
Показник заломлення, n_4^{20}	1,4892	1,4896
Густина, ρ_4^{20} кг/м^3	882	896
Кислотне число, мг КОН/г	1,19	1,96
Лужне число, мг КОН/г	2,27	-
Температура застигання, ◦С	> – 30	-18,0
Температура спалаху, ◦С	255	238

Груповий вуглеводневий склад олив вивчали хроматографічним методом. Як адсорбент використовували силікагель марки АСК. Фракції вуглеводнів вимивали петролейним ефіром та бензолом, а асфальто-смолисті речовини десорбували спирто-бензольною сумішшю (Isaguliantc & Egorova, 1965).

Рентгенофлуоресцентний спектральний аналіз для визначення елементного складу олив проводили на мобільному прецизійному аналізаторі EXPERT 3L, призначенням якого є визначення масової частки хімічних елементів в однорідних монолітних та порошкоподібних об'єктах. Для проведення аналізу підготували зразки оливи, які були спалені за температури 450◦С упродовж 4 год, охолоджені в ексикаторі та перетерті в порошок.

ІЧ-спектроскопічні дослідження вихідної та відпрацьованої олив здійснювали на приладі Spectrum Two FT-IR spectrometer фірми PerkinElmer у кюветі з селеніду цинку завтовшки 0,1036 мм. Використовували програму Spectrum v.10.03.06.

Результати дослідження. Для досягнення мети потрібно було порівняти склад і властивості вихідної моторної оливи зі складом і властивостями відпрацьованої оливи тієї ж марки, після терміну її експлуатації у двигуні внутрішнього згоряння.

Для встановлення ймовірного механізму перетворень груп вуглеводнів, що входять до складу моторних олив, внаслідок їх експлуатації у двигунах внутрішнього згоряння, визначали груповий вуглеводневий склад вихідної та відпрацьованої оливи (табл. 2).

Табл. 2. Груповий вуглеводневий склад досліджуваної оливи, % мас.

Група вуглеводнів	NORMAL 15W40	
	Вихідна олива	Відпрацьована олива
Парафіно-нафтенові, n_D^{20} до 1,490	80,87	69,73
Ароматичні моноциклічні, n_D^{20} = 1,490-1,510	15,30	12,02
Ароматичні біциклічні, n_D^{20} = 1,511-1,530	3,07	11,90
Ароматичні поліциклічні, n_D^{20} = 1,531-1,560	0,76	4,53
Асфальто-смолисті речовини, n_D^{20} >1,560	0,00	1,82

Встановлено, що досліджувані оливи складаються в основному з парафіно-нафтенових та моноциклічних ароматичних вуглеводнів. Під час експлуатації оливи відбувається зміна групового складу олив: зменшується вміст парафіно-нафтенових вуглеводнів і збільшується вміст ароматичних вуглеводнів та асфальто-смолистих речовин.

Наведені закономірності є результатом таких перетворень (Kazakova, 1996):

- вміст асфальто-смолистих речовин зростає внаслідок процесів ущільнення та окиснення ароматичних вуглеводнів;
- вміст ароматичних вуглеводнів зростає внаслідок термодеструктивних процесів та циклізації аліфатичних вуглеводнів;
- частина парафіно-нафтенових вуглеводнів окиснюється з утворенням кисневмісних продуктів.

Раніше встановлено (Kuznietsova & Netreba, 2015), що в процесі експлуатації оливи відбуваються процеси термодеструкції та ущільнення молекул вуглеводнів оливи. Встановлено, що в поліциклічних нафтенових вуглеводнях розрив кільця відбувається з утворенням моно- та біциклічних нафтенових вуглеводнів. Моно- та біциклічні нафтени внаслідок реакцій дегідрування

утворюють моно- і біциклодіолефінові та ароматичні вуглеводні. Утворені ненасичені моно-, бі- та поліциклічні нафтенові структури мають низьку стабільність і здатні до реакцій ущільнення, що призводить до зменшення вмісту усіх нафтенових сполук у відпрацьованій оливі та зростання вмісту асфальто-смолистих речовин.

Відомо (Evans, 2010; Kolodiazhnyi et al., 2006), що окрім вуглеводневої частини, до складу товарних моторних олив входить незначна кількість неорганічних сполук, які вносяться в оливу з присадками, що використовуються для покращення окремих показників якості олив, а також можуть потрапляти в оливу під час експлуатації ДВЗ. Рентгенофлуоресцентним аналізом вивчено елементний склад неорганічної частини вихідної та відпрацьованої оливи, отримані результати дослідження подано на рис. 1.

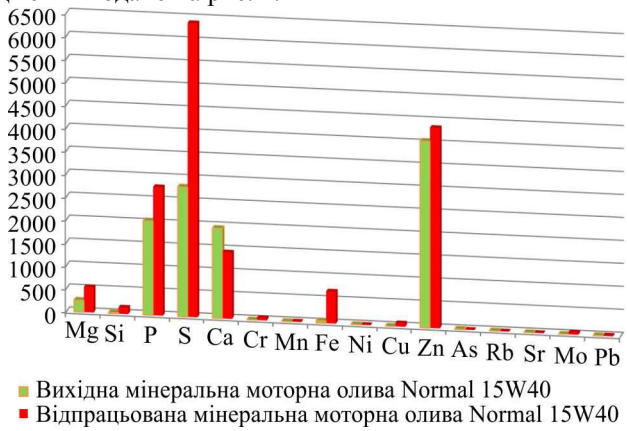

Рис. 1. Елементний склад неорганічної частини оливи NORMAL 15W40

На основі виявлених елементів можна зробити висновок про наявність тих чи інших присадок у вихідній мінеральній моторній оливі NORMAL 15W40:

- P, S, Zn, Ni – свідчить про наявність в оливі антиокиснювальних та протизношувальних присадок (наприклад: ДФ-11, ЛАНІ-317, AntiWear, ZDDP тощо);
- Ca, Mn, Fe, Sr – входить до складу мийно-диспергуючих присадок (наприклад: СК-3);
- Si – входить до складу антипінних присадок;
- As – входить до складу протизадирних присадок;
- Mg – входить до складу антикорозійних, мийно-диспергуючих присадок та присадок, які підвищують термічну стабільність;
- Mo, Pb – входять до складу модифікаторів тертя (наприклад: MoS_2, нафтенат свинцю);
- Pb, Rb – входить до складу інгібіторів корозії, реметалізантів та антифрикційних добавок.

Аналізуючи зміну кількості неорганічних компонентів, встановлено, що внаслідок експлуатації ДВЗ у моторних оливах відбуваються такі процеси:

- спрацьовування присадок, що входять до складу вихідної (свіжої) оливи;
- накопичення окремих неорганічних компонентів внаслідок вигорання органічної частини оливи;
- потрапляння в моторну оливу продуктів зношування деталей двигуна.

ІЧ-спектральним аналізом вихідної і відпрацьованої моторної оливи підтверджено результати раніше визначеного групового вуглеводневого складу, а також виявлено та ідентифіковано деякі продукти "старіння" оливи (рис. 2).

У процесі використання оливи утворюються і накопичуються продуктів старіння, до яких належать: спирти, альдегіди, кетони, органічні кислоти тощо (Mironov & Iankovskii, 1985; Tarasevich, 2012). Присутність таких продуктів в ІЧ-спектрі відпрацьованої оливи, які містять C=O групу, підтверджені смугами поглинання при 1740-1690 $см^{-1}$. Водночас у спектрі вихідної оливи відсутні смуги поглинання, характерні для альдегідів, кетонів тощо. Наявність карбонільної групи C=O, яка міститься в альдегідах, кислотах та спиртах, виявлено в ІЧ-спектрі ВО та підтверджено смугами поглинання при 1725-1620 $см^{-1}$, чого не виявлено в ІЧ-спектрі вихідної оливи (див. рис. 1).

Присутність спиртів, як продуктів "старіння" оливи, виявлено у ВО в області 1725-1695 $см^{-1}$, що підтверджується смугою поглинання C=O групи, а також смугою поглинання в області 1165-1125 $см^{-1}$, що характерно для деформаційних коливань C-O групи. Порівнюючи ІЧ-спектри відпрацьованої та вихідної оливи, можемо помітити відсутність спиртів у вихідній оливі.

Етери у ВО були ідентифіковані в області 1125-1025 $см^{-1}$ асиметричними валентними коливаннями C-O-C зв'язку, водночас, у вихідній оливі ці коливання відсутні.

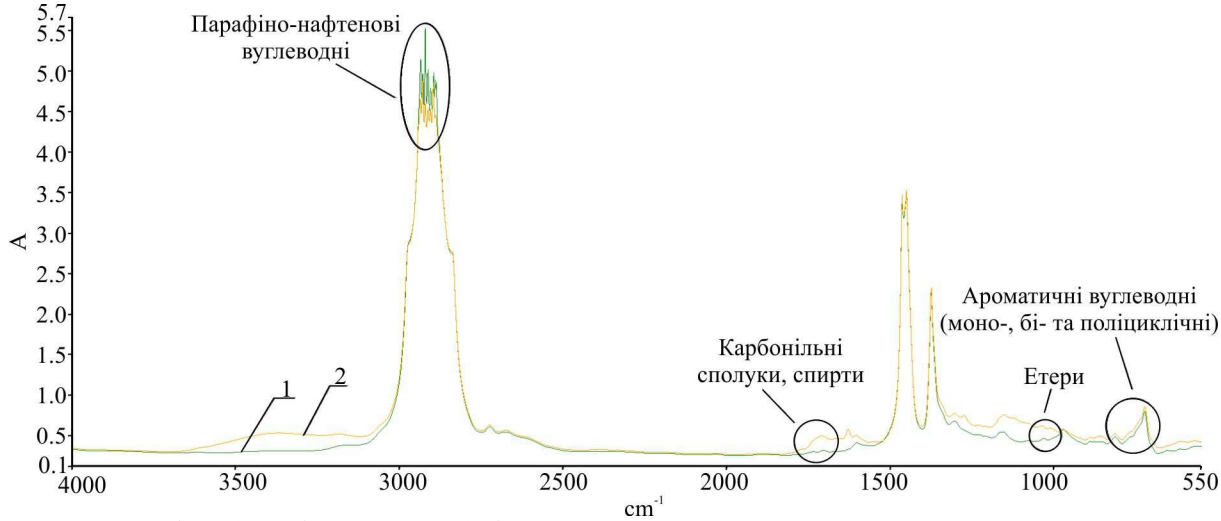

Рис. 2. ІЧ-спектри вихідної (1) та відпрацьованої (2) мінеральної моторної оливи NORMAL 15W40

В ІЧ-спектрі вихідної оливи в області 1020-960 $см^{-1}$ виявлено смугу поглинання, характерну для протизношувальних присадок ZDDP (Baltech, 2001). Інтенсивність смуги поглинання для цієї присадки в ІЧ-спектрі відпрацьованої оливи є дещо меншою, що свідчить про спрацьовування присадки.

Висновки

1. Вивчено зміну експлуатаційних властивостей та групового вуглеводневого складу вихідної та відпрацьованої моторної оливи марки NORMAL 15W40. Встановлено, що у відпрацьованій оливі відбувається зменшення вмісту парафіно-нафтенових та підвищення вмісту ароматичних вуглеводнів та асфальто-смолистих речовин.
2. З'ясовано, що внаслідок експлуатації ДВЗ змінюється кількісний склад неорганічної частини мінеральної моторної оливи. Це можна пояснити спрацюванням присадок, потраплянням в оливу продуктів зношування деталей двигуна.
3. ІЧ-спектроскопічним методом аналізу підтверджено присутність у відпрацьованій оливі кисневмісних продуктів "старіння" олив: органічних кислот, етерів тощо.
4. Отримані результати можуть бути використані для обрання (розроблення) оптимального методу регенерації відпрацьованих моторних олив.

Перелік використаних джерел

Aulin, V. V., Slon, V. V., & Kuzyk, O. V. (2012). Zmina fizyko-khimichnykh pokaznykiv motornoi olyvy dyzeliv avtosamoskydiv v protsesi ekspluatatsii. Naukovi pratsi Kirovohradskoho derzhavnoho tekhnichnoho universytetu. *Tekhnika v silskohospodarskomu vyrobnytstvi, haluzeve mashynobuduvannia, avtomatyzatsiia (Part 1), 25*, 98–103. [in Ukrainian].

Baltech (2001). Remont ventyliatoriv. Analiz vidpratsovanoho masla. Suchasnyi pidkhid do analizu vidpratsovanoho masla. Retrieved from: http://baltech.com.ua/catalog.php? catalog=197&lang=ua

Biliakovych, O. M. (2010). Analiz fizyko-khimichnykh yavyshch u protsesi starinnia ta zabrudnennia olyv v ekspluatatsiinykh umovakh (ohliad). *Visnyk Natsionalnoho transportnoho universytetu, 21*(2), 40–43. [in Ukrainian].

Chudinovskikh, A. L. (2016). Razrabotka nauchnykh osnov khimmotologicheskoi otcenki avtomobilnykh motornykh masel. *Abstract of Doctoral Dissertation for Technical Sciences* (05.17.07 – Chemical technology of fuel and fuel and lubricants). Moscow: Ros. gos. un-t nefti i gaza im. I.M. Gubkina. 51 p. [in Russian].

Evans, J. S. (2010). Where does that metal come from?. *Technical bulletin, 47*, 1–6. Retrieved from: http://www.wearcheck.co.za/downloads/bulletins/bulletin/tech47.pdf

Isaguliantc, V. I., & Egorova, G. M. (1965). *Khimiia nefti*. Moscow: Khimiia. 517 p. [in Russian].

Kazakova, L. P. (1996). Optimalnyi khimicheskii sostav bazovykh motornykh masel. *Problema sovershenstvovaniia tekhnologii proizvodstva i uluchsheniia kachestva neftianykh masel*. Sbornik trudov. Moscow: Neft i gaz. 198 p. [in Russian].

Kolodiazhnyi, A. V., Kovalchuk, T. N., Korovin, Iu. V., & Antonovich, V. P. (2006). Opredelenie mikroelementnogo sostava neftei i nefteproduktov Sostoianie i problemy (Obzor). *Metody i obekty khimicheskogo analiza, 1*(2), 90–104. [in Russian].

Kuznietsova, O. Ya., & Netreba, Zh. M. (2015). Doslidzhennia starinnia mineralnykh hidravlichnykh olyv. I. Fraktsiinyi sklad. *Tekhnolohycheskyi audyt y rezervy proyzvodstva, 3/4*(23), 64–68. [in Ukrainian].

Lysaia, M. S. (2013). Vliianie klimaticheskikh uslovii ekspluatatcii dvigatelei na protcess stareniia motornogo masla. Molodezh i nauka: sbornik materialov IKh Vserossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentcii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh s mezhdunarodnym uchastiem, posviashhennoi 385-letiiu so dnia osnovaniia g. Krasnoiarska. Sibirskii federalnyi un-t, 2013. Retrieved from: http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2013/section076.html. [in Russian].

Mironov, V. A., & Iankovskii, S. A. (1985). *Spektroskopiia v organicheskoi khimii. Sbornik zadach*. Moscow: Khimiia. 232 p. [in Russian].

Tarasevich, B. N. (2012). IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenii. *Spravochnye materialy*. Moscow: Khimiia. 55 p. [in Russian].

Б. О. Корчак, О. Б. Гринишин, Т. И. Червинский

Национальный университет "Львовская политехника", г. Львов, Украина

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ МИНЕРАЛЬНОГО МОТОРНОГО МАСЛА ПОСЛЕ ЕГО ЭКСПЛУАТАЦИИ

В процессе работы моторных масел в картере двигателей внутреннего сгорания (ДВС) происходит изменение их эксплуатационных свойств, то есть масла "стареют". Такое явление происходит за счет физических и химических процессов, происходящих в толще работающего масла в картере ДВС. Как следствие, моторное масло загрязняется остатками несгоревшего топлива, конденсатом воды, пылью, продуктами износа деталей ДВС, продуктами термоокислительных деструктивных процессов преобразования углеводородной части масла и разложения отработанных присадок. В результате, масло теряет заложенные в него первичные эксплуатационные свойства, что приводит к увеличению износа ДВС и сокращению его межремонтного периода. Именно поэтому целью работы является изучение изменения эксплуатационных свойств и углеводородного состава минерального моторного масла после его эксплуатации в бензиновом ДВС и сравнение с эксплуатационными свойствами исходного (не использованного в ДВС) минерального моторного масла этой же марки. На основе полученных результатов проведенных исследований группового углеводородного состава масел установлено, что работающее минеральное моторное масло подвергается значительному изменению его углеводородного состава. Как следствие, в его составе образуются и накапливаются асфальто-смолистые вещества и уменьшается основа смазочных свойств – парафино-нафтеновые углеводороды. Рентгенофлуоресцентным анализом в составе отработанного масла были обнаружены и идентифицированы неорганические элементы, которые являются продуктами разложения присадок и износа деталей ДВС. Вследствие термоокислительных деструктивных преобразований углеводородной части масла происходит образование органических соединений кислой основы (кислоты, альдегиды, кетоны, спирты и т.д.), что повышает коррозионную активность масла к металлам деталей ДВС. Их присутствие было обнаружено с помощью проведенного ИК-спектроскопического исследования исходного и отработанного масла. Проведенные исследования позволяют установить вероятные причины и механизм старения масла. Кроме этого, результаты исследований будут использованы при выборе оптимальной технологии регенерации отработанных минеральных моторных масел.

Ключевые слова: отработанное масло; ик-спектроскопия; рентгенофлуоресцентный; эксплуатационные свойства; продукты старения.

B. O. Korchak, O. B. Grynyshyn, T. I. Chervinskyy
Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

MINERAL ENGINE OIL COMPOSITION AND PROPERTIES CHANGE AFTER ITS OPERATION

Processing the motor oils in the crankcase of internal combustion engine (ICE) changes its operating properties (oils aging). It happens because of physical and chemical processes which take place in the crankcase of internal combustion engine while oils operating. Consequently, the motor oil is tainted with remnants of unburned fuel, water condensation, dust, ICE wear parts products, products of thermo-oxidative destructive processes of the oil hydrocarbon component conversion and waste additives decomposition. As a result, the oil loses its prime operating properties, what causes the intense wear of ICE and shortens its inter-repair period. That's why the aim of the work is to study the operating properties and hydrocarbon composition of mineral motor oil after its exploitation in the gasoline ICE, and compare with the operating properties of the fresh mineral motor oil the same brand. According to the performed experiment results of the group hydrocarbon composition of the oils, it has been established that operating mineral motor oil considerably changes its hydrocarbon composition. As a result, in its compound accumulate the asphalt-resinous substances and reduce the base of lubricating properties – paraffin-naphthenic hydrocarbons. Applying the X-ray fluorescence analysis it has been identified in the composition of waste oil the inorganic elements, which are the products of additives decomposition and ICE parts wear. Due to the thermo-oxidative destructive conversion of the oil hydrocarbon component form the organic compounds of the acid base (acids, aldehydes, ketones, alcohols), it boosts the oils' corrosive activity to the metals of the ICE parts. Their presence was detected with the help of IR-spectroscopic research of the fresh and waste oil. The conducted experiments allow to reveal the possible causes and mechanisms of the oil aging. Besides, with the help of the testing results, it will be chosen the waste mineral motor oil regeneration optimal technology.

Keywords: Used oil; IR-spectral; X-ray fluorescence; operational properties; aging products.